



(J. 2000)

特 許 願 (特許法第38条ただし書)
の規定による特許出願
昭和49年10月9日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1 発明の名称 複極式電解槽

2 特許請求の範囲に記載された発明の数 3

3 発明者

居所 東京都千代田区有楽町1丁目12番地1

旭化成工業株式会社内

氏名 佐々木 真 彦 (ほか3名)

4 特許出願人

住所 大阪府北区堂島浜通1丁目25番地ノ1

名称 (003) 旭化成工業株式会社

代表者 宮崎 輝

5 代理人 〒100

住所 東京都千代田区有楽町1丁目5番地

有楽町ビル406号室 電話(212)7830番

氏名 (5930) 弁護士 三宅 正 夫

6 添付書類の目録

- | | | |
|-------------|----------------------|---|
| (1) 明細書 | 1通 | 方 |
| (2) 図面 | 1通(正式図面は追って補充いたします。) | 番 |
| (3) 願書副本 | 1通 | |
| (4) 委任状 | 1通(追って補充いたします。) | |
| (5) 出願審査請求書 | 1通 | |

明細書の添付(内容に変更なし)

明 細 書

1 発明の名称

複極式電解槽

2 特許請求の範囲

(1) チタニウム板と鉄板とを爆発圧着した隔壁により陽極室と陰極室とを区分し、チタニウム母材上に白金族金属酸化物を被覆した陽極を隔壁のチタニウムと電気的に接続し、鉄製陰極を隔壁の鉄と電気的に接続させた複極式電解槽。

(2) チタニウム板と鉄板とを爆発圧着した隔壁により陽極室と陰極室とを区分し、チタニウム母材上に白金族金属酸化物を被覆した陽極を隔壁のチタニウムとの間に空間をもつ様に電気的に接続し、鉄製陰極を隔壁の鉄と空間をもつ様に電気的に接続した複極式電解槽。

(3) チタニウム板と鉄板とを爆発圧着した隔壁により陽極室と陰極室とを区分し、チタニウム母材上に白金族金属酸化物を被覆した陽極を隔壁のチタニウムと電気的に接続し、かつ、鉄製陰極を隔壁の鉄と電気的に接続させた複極式電解槽を多数

① 国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 51-43377

④ 公開日 昭51.(1976) 4.14

② 特願昭 49-116695

② 出願日 昭49.(1974) 10. 9

審査請求 有 (全7頁)

庁内整理番号

7268 4A

7268 4A

⑤ 日本分類

137D12
15 F212.121

⑤ Int.Cl²

C25B P/0011
C25B 1/46

直列に配列し、相隣る電槽の陽極室と陰極室との間に陽イオン交換膜を存在させた電解槽。

3 発明の詳細な説明

本発明は、チタニウム板と鉄板とを爆発圧着した隔壁により陽極室と陰極室とを区分し、チタニウム母材上に白金族金属酸化物を被覆した陽極を、隔壁のチタニウムと電気的に接続し、鉄製陰極を隔壁の鉄と電気的に接続させた複極式電解槽に関するものである。又、本発明はチタニウム板と鉄板とを爆発圧着した隔壁により陽極室と陰極室とを区分し、チタニウム母材上に白金族金属酸化物を被覆した陽極を、隔壁のチタニウムとの間に空間をもつ様に電気的に接続し、鉄製陰極を隔壁の鉄と空間をもつ様に電気的に接続した複極式電解槽に関するものである。又、本発明はチタニウム板と鉄板とを爆発圧着した隔壁により陽極室と陰極室とを区分し、チタニウム母材上に白金族金属酸化物を被覆した陽極を、隔壁のチタニウムと電気的に接続し、鉄製陰極を隔壁の鉄と電気的に接続させた複極式電解槽を多数直列に配列し、相隣

る電槽の陽極室と陰極室間に陽イオン交換膜を存在させた電解槽に関するものである。

従来、陰極室と陽極室の間を、塩化ビニール、耐熱塩化ビニール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ゴム等の耐蝕性があり、かつ電気絶縁性のよいプラスチック及び／又は、これらのプラスチックをライニングした鉄板等やコンクリートを隔壁とした複極式電解槽は数多く知られている。

しかし、プラスチック又はコンクリートのみで隔壁を作る時は、強度上の問題からどうしても隔壁を厚くせざるをえず、厚みの小さな小型の電解槽をつくることが出来ない。又、プラスチック上に鉄板等をライニングしたもので隔壁を作る時は安価にはなるが、一般に、プラスチックライニングは剥離しやすい欠点があるのみならず、特に、複極式電解槽構造を作るために、陰極と陽極を隔壁を介して直接に電氣的に接続しようとする、その接続部分が、ライニング面を貫通する。この貫通部分は特にライニングが剥離しやすく、又、

複雑な構造を要するをえない。又、一般に、電解液の電気伝導性を上げるために電解液温度は可及的に高く、たとえば80℃以上に保つことが好ましいが、プラスチックは特殊なものを除き、一般に、この様な高温に耐えることは出来ない。又、陽極室は一般に激しい酸化雰囲気中に晒されるが、この様な雰囲気中に耐え、かつ高温に耐えるプラスチックは得ることが極めて困難である。

金属チタニウムは、かかる強い酸化雰囲気中に耐え、かつ高温に耐えることはよく知られているが、金属チタニウムと鉄は、直接溶接することは不可能である。かつ、金属チタニウムは、酸化雰囲気中では容易に強い酸化被膜を形成し、この酸化被膜は非常によい電気絶縁性を有するため、例えば、金属チタニウムと鉄を、機械的にネジ止め等により接続しようとしても、接続面に電気絶縁性被膜を生じ、電氣的に絶縁状態となり、長期間に安定な、複極式電解槽を製作することが出来ない。

又、金属チタニウムは酸化雰囲気中ではよい耐

蝕性を示すが、還元雰囲気中ではよい耐蝕性を示さない。このために、金属チタニウムを陽極室中に露出することは出来ない。

これらの理由のために、チタニウムを複極式電解槽の隔壁として使用することは困難であつた。

本発明では、チタニウム板と鉄板を火薬の力で爆発圧着した板は、チタニウム板との間は完全に密着し、かつ、事実上、酸化被膜はなく、このため、チタニウムと鉄は電氣的によく接触し、経済的に電気伝導性が変化することもないので、複極式電解槽において、陰極室と陽極室の間の隔壁として利用することが出来、従来にみられた困難を完全に解決するのみならず、鉄とチタニウムの接触部の電位降下がほとんどなく、且つ高温で電解することが可能な電解槽を得ることが出来る。

従来、チタニウムを母材とした多孔板又は棒等の上に、酸化チタニウムの如き白金族金属酸化物を被覆した陽極は公知である。しかし、チタニウム母材は、先述の如く、陰極又は陰極室の母材である鉄と溶接等で接合しようとしても不可能であ

り、又、接合部分に電気絶縁被膜を形成して、完全な電氣的接続は不可能であつた。このためチタニウムを母材とした陽極は、複極式電解槽の陽極として用いることが困難であつた。又、陽極のチタニウム母材はアルカリに溶解するので、複極構造とした時、陰極室よりアルカリの侵入がない様な構造としなければならず、この意味でも白金族金属酸化物をチタニウム母材に塗布した陽極は複極式構造に利用するのに根本的の不利があつた。

これに反し、本発明では、隔壁の陽極室側の面はチタニウムであるので、陽極の母材であるチタニウムと直接もしくは、チタニウム板、又は棒を介して、陽極を溶接することが出来るのみならず陰極室側でも陰極と隔壁の鉄が相互に溶接出来るので、陽極と陰極の接合面で電気絶縁被膜が形成される恐れはない。

陽極は一般に、例えば多孔板又は棒、網等である。これらはチタニウム母材が高価であること、多孔板にすることにより陽極の裏面、側面なども有効電極面として作用し、一般に、陽極では

塩素ガスや酸素ガスの如き[●]の発生をともなうので、多孔板、棒、網等の如く孔が多くあいたものであれば、ガスが電極の背後に抜けて、電解電流がガスにより遮断されることを軽減しうるので、電解電圧が低くなる。

又、隔壁と陽極の間に空間を設けることが好ましい。空間が広いほど、陽極から発生したガスが電極の背後に抜け、この中にガス相が混在するため陽極液が陽極室内外等で自然対流し、ガスの分離がよくなり、その結果、電解電圧を下げる事が出来る。

陽極と隔壁の間は空間を有し、かつ、電気的に接続するためには、隔壁のチタニウム面と陽極のチタニウム母材とは直接もしくはチタニウム板、又はチタニウム棒等の支持物を介して接続される。

特に、支持物のチタニウム板に縦に配置すると、隔壁の補強にもなり、ガス相の混在する上記効果を阻害することにもならないので好ましい。

苛性ソーダの製造の時の如く、陰極から水素ガス等のガスを生成する時も陰極は陽極の時とはば

本発明でいう爆発圧着とは、チタニウム板と鉄板とを火薬の爆発の力を利用して圧着したものをいい、これをも更に、冷時又は熱時などに圧延等の加工したものを含む。一般に、熱間圧延したものの方が、薄いチタニウム板を熔接出来、且つ、平面度もよく、安価であるので優れている。

本発明でいう多孔板^{とは、平板}は多数の孔をあけたものの他に、エキスパンドメタル等の状態を含む。製作の容易さ、安価であることからエキスパンドメタルが好ましい。

本発明でいう白金族金属の酸化物で被覆した電極とは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金等の白金族金属の酸化物を被覆中に含むものをいう。

これらの白金族金属酸化物のみで被覆されたものの他に、例えば、白金族金属酸化物と酸化チタニウム、酸化ジルコニウム、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化硼素等の如き、白金族金属酸化物以外の金属酸化物との混合物、又は固溶体で被覆されたものも含み、又、白金族金属が混入してい

同様の理由により、陰極は多孔板、棒、網等が例えば用いられ、陰極[●]壁の間に空間をもち、かつ、電気的に接続されているのが好ましい。

かくして、陰極から発生するガスにより電解電流が遮断されて、電解電圧が上昇するのを防止し得る。

上記の如き、単位の電解槽はフィルタープレス[●]の如く多数直列に配置されて、複極式電解槽に組立てられ使用される。陽イオン交換膜は単位槽の間に介在させて、陰極室と陽極室を区分するのに使用される。

本発明でいう隔壁に用いるチタニウム板及び陽極のチタニウム母材は、チタニウム金属のみのものと及びチタニウム合金を含む。

本発明でいう隔壁に用いる鉄板及び陰極の母材である鉄は、鉄のみの場合のほか、ニッケル、クロム、モリブデン、炭素などを含む合金も含まれる。又、ニッケル又はロダンニッケル等をメッキして耐蝕性を向上したり、水素過電圧を低下せしめる等の場合も含まれる。

てもよい。又、白金族金属をチタニウムにメッキしてなる陽極でもよい。

複数の電解室をもつ複極式電解槽は、前記の単位の電解槽と隔壁とを交互に多数直列に配置し、液の漏洩のないように組み立てられる。かくて、陽極室と陰極室とが交互に並んだ電解槽を得るが、各陽極室には並列に陽極液を給排水しうる構造をもち、各陰極室にも並列に陰極液を給排水しうる構造をもつ。かかる電解槽の両端に直流電圧をかけると電流は直列に流れる。

本発明における陽イオン交換膜とは、例えば、スルホン酸型、カルボン酸型、磷酸型等のイオン交換基をもつ弗素樹脂膜、スチレン-ジビニルベンゼン系の如き架橋構造をもつ炭化水素樹脂を母体とする陽イオン交換膜等をいう。

本発明の説明を簡明にするために、図面に基いて以下に説明を行う。しかし、本発明は図面のみ限定されるものではない。

チタニウム板1と鉄板2とを爆発圧着した隔壁3とエキスパンドしたチタニウム板上に白金族金

腐蝕化物で被覆された陽極室の隔壁のチタニウム面との間は縦に配列されたチタニウム板5を介して溶接されている。かつ空間が形成されていて陽極室6となつている。

エキスパンドした鉄板により作られた陰極7は隔壁の鉄板2の面との間は縦に配列された鉄板8を介して溶接されていて、陰極室9の空間が形成されている。

陽極室6と陰極室9の周辺は鉄枠10である。鉄枠の陽極液に接しうる面はチタニウムによりライニング11されている。鉄枠10と隔壁の鉄面の周辺は溶接されている。チタニウムのライニング11と隔壁のチタニウム面1の周辺も溶接されている。かくて、陽極室と陰極室とは完全に隔離されている。

陽極室にはチタニウム製の陽極液の給液ノズル12及び排液ノズル13がついている。陰極室には鉄製の陰極液の給液ノズル14及び排液ノズル15がついている。鉄枠10には液シールのためリング溝16を設けてもよいし、設けなくて

もよい。

陽イオン交換膜は陰極7と陽極4との間に隔膜としてはさまれる。鉄枠10と陽イオン交換膜17の間には、極間距離調整のため、及びまたは、電気絶縁のため、パッキング18を設けてもよいし、設けなくてもよい。

陰極室及び陽極室内には、ガスによる溶液の攪拌効果をよくするための整流板(図示していない)を設けてもよいし、設けなくてもよい。

陰極室及び陽極室の頂部にガスと液を分離するためのヘッダー(図示していない)を設けてもよいし、設けなくてもよい。

かかる単位電解槽を多数配列し、単位槽間に陽イオン交換膜をはさむ。両端には陽極室のみを有し、且つ、電流を流すための端子をもつ電解槽19と、この反対側の端に陰極室のみを有し、かつ電流を流すための端子をもつ電解槽20を配置して、液が漏洩せぬように組み立てて、複極式電解槽を得る。

組み立ての便宜のための単位電解槽の鉄枠10

の両側には翼21を設け、これをサイドバーを有するプレス台22の上にのせる。

かかる複極式電解槽は種々の用途に適用しうるが、例えば、陽極液として食塩水、陰極液として苛性ソーダ水溶液を給液し、塩素ガス、水素ガス、苛性ソーダを製造する時などに極めて適している。

実施例1

図面に示した如き電解槽に於て、チタニウム板と鉄板を爆発圧着し、熱間圧延することにより、チタニウム1は厚さ1mm、鉄2は厚さ9mmで縦1.2m、横2.4mの隔壁3を用いた。厚さ1.5mmのチタニウム板をエキスパンドして、開孔率60%を有する多孔板上に、酸化ルチニウム60モル%、酸化チタニウム30モル%、酸化ジルコニウム10モル%よりなる固溶体で厚さ5ミクロンの被覆を有する陽極4を用いた。

陽極4と隔壁のチタニウム1との間に2.5mmの陽極室の空間8をもうけるため、10cm間隔で厚さ4mm、巾2.5mm、長さ約1.2mのチタニウム板5を配した。このチタニウム板は垂直方向に配置

し、ガスによる攪拌効果を阻害しないようにするとともに、チタニウム板には約10mmの直径の穴を10ヶあけ、左右の液の混合もよく行われるようにした。このチタニウム板5と隔壁のチタニウム1と陽極4のチタニウム母材はお互いに溶接により接続され、電気抵抗は出来るだけ少くした。

陰極7として厚さ1.6mmの鉄板をエキスパンドして開孔率60%の多孔板を用いた。

陰極7と隔壁の鉄2との間に4.5mmの陰極室の空間9をもうけるために、10cm間隔で、厚さ6mm、巾4.5mm、長さ約1.2mで、直径10mmの孔10ヶを有する鉄板8が垂直方向に配列されている。陰極7と鉄板8と隔壁の鉄2とはお互いに溶接されて電気抵抗は可及的少くされている。

隔壁3の周辺には厚さ1.6mmの鉄枠があり、陽極液に接する面は厚さ2mmのチタニウム板11でライニングされている。

厚さ2mmのエチレン-プロピレンゴムパッキング18により陰極7と陽極4との間の間隔は約2mmに保たれた。

陽イオン交換膜17とし、スルホン酸型の弗素樹脂を母体としたもので弗素繊維の布で補強されたものを用いた。

このような電解槽を80槽と、両端に陰極室のみを有する電解槽20と、陽極室のみを有する電解槽19とを配し、サイドバーを有するプレス台22の上にのせてプレスし、複極式電解槽を組み立てた。

各陽極室の給液ノズル12には陽極液タンクより配管にて並列に食塩水が給液され、排液ノズル13からはやはり並列に2.5規定の食塩水よりなる陽極液及び塩素ガスが排出されて陽極液タンクに戻された。

各陰極室の給液ノズル14には陰極液タンクより配管にて並列に苛性ソーダ水溶液が給液され、排液ノズル15よりは20重量%の苛性ソーダ水溶液と水素ガスが排出され陰極液タンクに戻された。

このような複極式電解槽に、電解温度92℃で14000アンペアの直流電流を通したが、一槽

の電圧降下は約200ミリボルトにも及び、電解温度70℃で、耐熱塩化ビニールの貫通部に於いて、発熱のため耐熱塩化ビニールが溶融する現象がみられた。このため電解を続行することが出来なかつたのみならず、電解温度を上げられないために電解電圧も一槽当たり4.7ボルトにもなつた。このように、耐熱塩化ビニールを隔壁とした電解槽では大電流を流すことができないばかりか、電解温度を充分上げることが出来ないので、電解電圧も下げることが出来ず、大型の電解槽を製作しえなかつた。

実施例2

チタニウム板と鉄板とを爆発圧着した隔壁を用いてはいるが、板状の電極形状をもち、且つ、電極の背後に空間を有しない複極式電解槽について述べる。

実施例1と同様にチタニウム板と鉄板を爆発圧着し、熱間圧延し、チタニウム1は厚さ1mm、鉄2は厚さ9mmで、縦1.2m、横2.4mの隔壁を用いた。

当りの電圧は3.6ボルトにすぎなかつた。又、隔壁3を介して陰極7と陽極4との電位降下はわずかに数ミリボルトにすぎず、爆発圧着した隔壁を有する構造の利点が明らかであつた。

参考例1

厚さ40mmの耐熱塩化ビニール板を隔壁としたものについて述べる。

陽極、陰極とも実施例1と同一のものであり、やはりチタニウム板5に相当するものを10mm間隔に配し、このチタニウム板5の間に電流を分配するために厚さ10mm、巾15mmのチタニウム板を水平方向に隔壁にそつて配した。この板に熔接された直径10mmのチタニウム棒を耐熱塩化ビニールの隔壁に貫通させた。陰極側も同一の構造をもたせ、両者は耐熱塩化ビニールの貫通部でネジ止めの構造により接続した。

陰極室の大きさ、陽極室の大きさ、陽イオン交換膜、陽極液濃度、陰極液濃度等は実施例1と同一に保つたにもかかわらず、14000アンペアを流そうとすると、隔壁を介しての陰極と陽極と

しかし、隔壁のチタニウム1の表面に直接、実施例1と同様の酸化ルテニウム60モル%、酸化チタニウム30モル%、酸化ジルコニウム10モル%よりなる固溶体で厚さ5ミクロンの被膜を施した平板状の陽極を用いた。

陰極としても、隔壁の鉄をそのまま用いて、平板状の陰極とした。

陽イオン交換膜としては実施例1と同一のものを用いた。

陰極と陽イオン交換膜との間の間隔、陽極と陽イオン交換膜との間隔は、それぞれ3.5mmであつた。この理由は陽極室、陰極室へそれぞれ給排液するためのスリットや液の漏洩防止のためのパッキング等を設置せざるをえなかつたためである。

この電解槽を用い、実施例1と同様の陽極液濃度、陰極液濃度、陽極液量、陰極液量、電解温度等を維持して、電解した。この時生成する塩素ガス、水素ガス等により電流が遮断されるため、電流をわずか2500アンペアを流すとすでに一槽当りの電解電圧は3.6ボルトに達した。

従つて、多孔板式の形状をもち、電極と隔壁の間に空間をもつ電解槽構造の効果は明らかであつた。

実施例3.

実施例1と同一の電解槽に於いて陰極面を250g/lの $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ；50g/lの $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ；45g/lの硼酸浴中で2A/dm²で約10ミクロンの厚さにニッケルメッキをした。さらに200g/lの $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、30g/lの $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、20g/lの硼酸、16g/lのロダンアンモン浴中で1A/dm²で約15ミクロンの厚さにメッキをした。

この陰極は水素過電圧が低く、実施例1と同一の電解条件で電解した所、一槽当りの電圧は3.5ボルトにすぎなかつた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明電解槽の一例の断面図、

第2図は電解槽の陽極側面より見た見取図、

第3図は複極式電解槽の一例の組立図である。

1…チタニウム板

2…鉄板

3…隔壁

4…陽極

5…チタニウム

6…陽極室

7…陰極

8…鉄板

9…陰極室

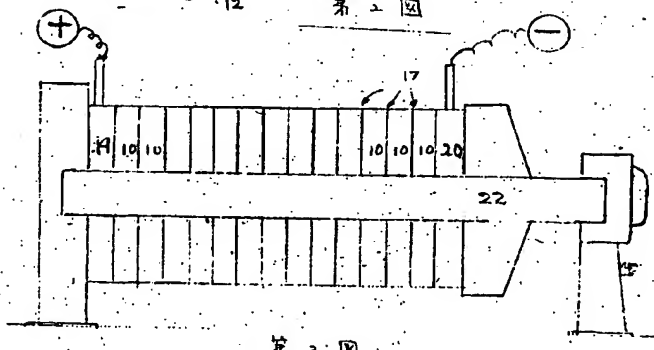
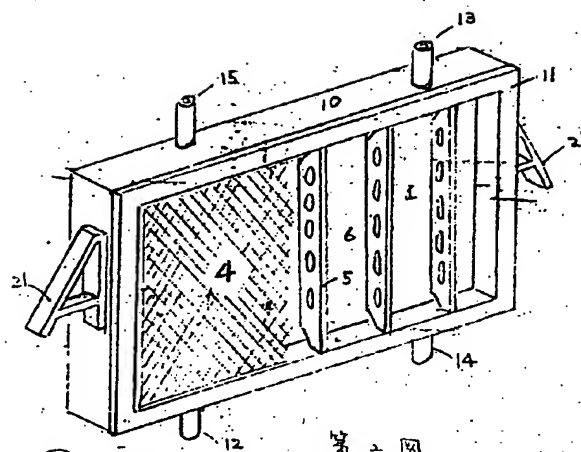
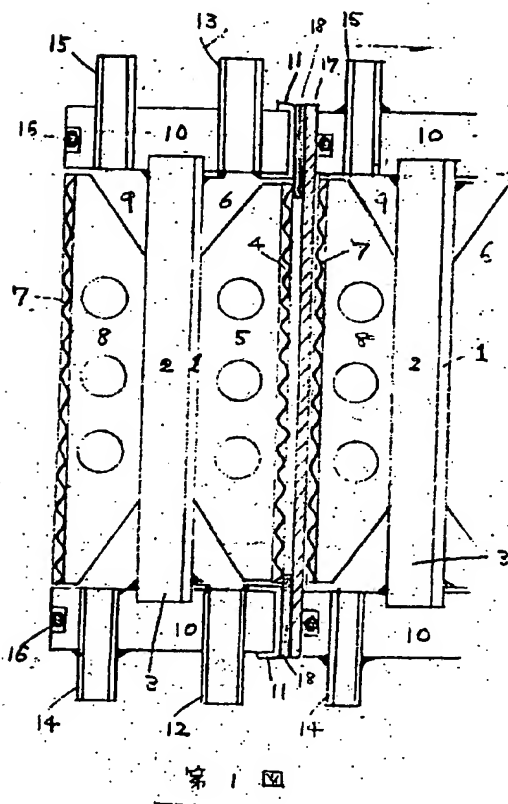
10…鉄棒

17…陽イオン交換膜

19…電解槽

20…電解槽

代理人 三宅正夫



手 続 補 正 書 (自 発)

昭和49年10月31日

7 前記以外の発明者

居所 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地
旭化成工業株式会社内

氏名 小 川 智 策

居所 同上

氏名 安 食 直 雄

居所 同上

氏名 青 田 泰 生

特 許 庁 長 官 斎 藤 英 雄 殿

1. 事件の表示
昭和49年 特許願 第 116695 号

2. 発明の名称
複極式電解槽

3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人

生 所 氏 名 (003) 旭化成工業株式会社

4. 代 理 人 甲100
東京都千代田区有楽町1丁目6番地
住 所 有楽町ビル406号室 電話(212)7880番
氏 名 (6930) 弁護士 三 宅 正 夫

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する発明の数 0

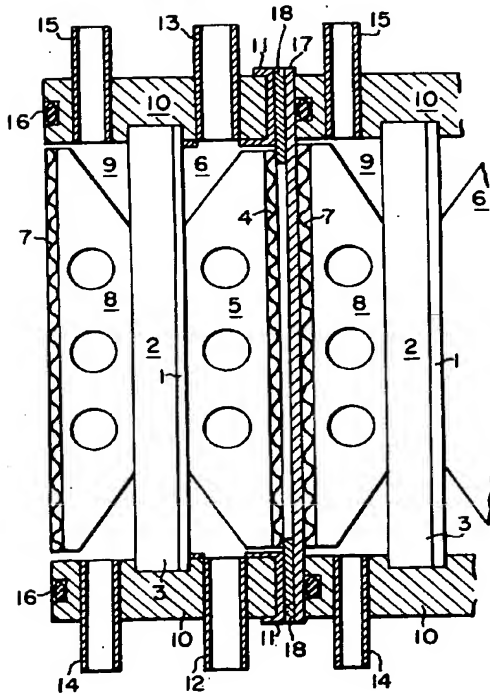
7. 補正の対象 明細書、委任状及び図面

8. 補正の内容

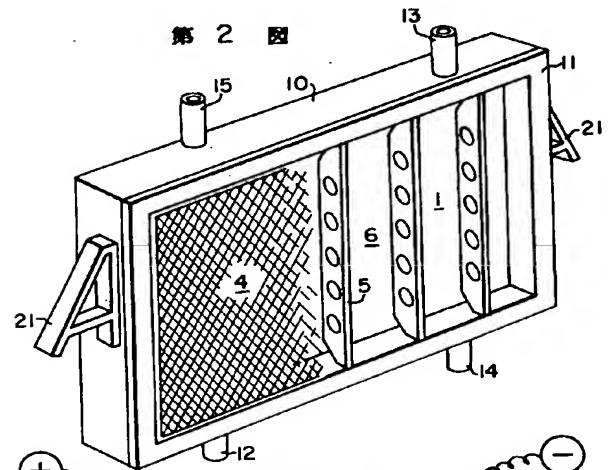
- (1) 手書き明細書をタイプ浄書に補正した。
内容についての補正はない。
(2) 委任状、図面を別紙の通り補正する。



第 1 図



第 2 図



第 3 図

